

10/519405

DT12 Rec'd PCT/PTO 05 JAN 2005

DOCKET NO.: 263493US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Johann BONN, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/07703

INTERNATIONAL FILING DATE: July 16, 2003

FOR: ANTIFOAMS AND/OR DEAERATORS FOR AQUEOUS MEDIA WHICH TEND TO FORM FOAM

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NO</u> | <u>DAY/MONTH/YEAR</u> |
|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| Germany | 102 33 701.2 | 24 July 2002 |

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/07703. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Surinder Sachar

Surinder Sachar
Registration No. 34,423

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

**NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 LUDWIGSHAFEN
Germany

| | | |
|--|---|--|
| Date of mailing (day/month/year) 03 September 2003 (03.09.03) | IMPORTANT NOTIFICATION | |
| Applicant's or agent's file reference 0000053776 | | |
| International application No. PCT/EP03/07703 | International filing date (day/month/year) 16 July 2003 (16.07.03) | |
| International publication date (day/month/year) Not yet published | Priority date (day/month/year) 24 July 2002 (24.07.02) | |
| Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al | | |

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

| | | | |
|---|---|---|---|
| <u>Priority date</u> 24 July 2002 (24.07.02) | <u>Priority application No.</u> 102 33 701.2 | <u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u> DE | <u>Date of receipt of priority document</u> 25 Aug 2003 (25.08.03) |
|---|---|---|---|

| | |
|--|--|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 338.89.75 | Authorized officer Silvie STENDER Telephone No. (41-22) 338 9926 |
|--|--|

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Patente, Marken u. Lizenzen

23. Feb. 2004

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 LUDWIGSHAFEN
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year)
12 February 2004 (12.02.2004)

Applicant's or agent's file reference
0000053776

IMPORTANT NOTICE

| | | |
|--|---|---|
| International application No. PCT/EP2003/007703 ✓ | International filing date (day/month/year) 16 July 2003 (16.07.2003) | Priority date (day/month/year) 24 July 2002 (24.07.2002) |
|--|---|---|

Applicant

BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has **communicated**, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:

- AU, AZ, BY, CH, CN, CO, DE, DZ, EP, HU, JP, KG, KP, KR, MD, MK, MZ, RU, TM, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

AE, AG, AL, AM, AP, AT, BA, BB, BG, BR, BZ, CA, CR, CU, CZ, DK, DM, EA, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, ID, IL, IN, IS, KE, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MG, MN, MW, MX, NI, NO, NZ, OA, OM, PG, PH, PL, PT, RO, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 12 February 2004 (12.02.2004) under No. WO 2004/012843

4. **TIME LIMITS for filing a demand for international preliminary examination and for entry into the national phase**

The applicable time limit for entering the national phase will, subject to what is said in the following paragraph, be **30 MONTHS** from the priority date, not only in respect of any elected Office if a demand for international preliminary examination is filed before the expiration of **19 months** from the priority date, but also in respect of any designated Office, in the absence of filing of such demand, where Article 22(1) as modified with effect from 1 April 2002 applies in respect of that designated Office. For further details, see *PCT Gazette* No. 44/2001 of 1 November 2001, pages 19926, 19932 and 19934, as well as the *PCT Newsletter*, October and November 2001 and February 2002 issues.

In practice, time limits other than the 30-month time limit will continue to apply, for various periods of time, in respect of certain designated or elected Offices. For regular updates on the applicable time limits (20, 21, 30 or 31 months, or other time limit), Office by Office, refer to the *PCT Gazette*, the *PCT Newsletter* and the *PCT Applicant's Guide*, Volume II, National Chapters, all available from WIPO's Internet site, at <http://www.wipo.int/pct/en/index.html>.

For filing a demand for international preliminary examination, see the *PCT Applicant's Guide*, Volume I/A, Chapter IX. Only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

It is the applicant's sole responsibility to monitor all these time limits.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Gijsbertus Beijer - Carlos Roy

Facsimile No.(41-22) 740.14.35

Telephone No.(41-22) 338.91.11

10 651 940 5
PCT 03/2003 03

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 25 AUG 2003

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 33 701.2
Anmeldetag: 24. Juli 2002
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE
Bezeichnung: Entschäumer und/oder Entlüfter für wässrige, zur
Schaumbildung neigende Medien
IPC: B 01 D 19/04

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. Mai 2003

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag



Weihmayer

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Patentansprüche

1. Entschäumer und/oder Entlüfter auf Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen, deren Ölphase mindestens eine hydrophobe Verbindung und deren wässrige Phase mindestens einen Stabilisator, Wasser und gegebenenfalls ein Verdickungsmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Öl-in-Wasser-Dispersionen Kombinationen von
 - 10 (i) mindestens einem Polyglycerinester, der durch mindestens 20%ige Veresterung von Polyglycerin mit einer 12 bis 36 C-Atome aufweisenden Carbonsäure erhältlich ist, und
 - 15 (ii) mindestens einem Bisamid aus Ethylen diamin und Carbonsäuren mit 10 bis 36 C-Atomenenthalten.
- 20 2. Entschäumer und/oder Entlüfter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophobe Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe der Alkohole mit mindestens 12 C-Atomen, alkoxylierten Fettalkohole, Mono-, Di- und Triglyceride von Fettsäuren, Fettsäureester aus Carbonsäuren mit mindestens 12 C-Atomen und ein- bis dreiwertigen Alkoholen mit 3 bis 25 22 C-Atomen, Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C, Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxidalkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-ole und Ester der Thiaalkanverbindungen.
- 30 3. Entschäumer und/oder Entlüfter nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von (i) Polyglycerinester zu (ii) Bisamiden 10 : 1 bis 1 : 10 beträgt.
- 35 4. Entschäumer und/oder Entlüfter nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von (i) Polyglycerinester zu (ii) Bisamiden 3 : 1 bis 1,5 : 1 beträgt.
- 40 5. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Ölphase mindestens einen Fettalkohol mit 12 bis 26 C-Atomen im Molekül, mindestens einen Glycerinester von Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und mindestens ein Mineralöl enthält.

2

6. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der hydrophoben Phase der Ölphase am Aufbau der Öl-in-Wasser-Dispersion 5 bis 60 Gew.-% und der Anteil der wässrigen Phase 95 bis 40 Gew.-% beträgt.
7. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Öl-in-Wasser-Dispersionen 0,1 bis 50 Gew.-% mindestens eines Polyglycerinesters enthalten.
8. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Bisamid (ii) Ethylen-bis-stearamid enthalten.

15

9. Verwendung von Mischungen aus
 - (i) mindestens einem Polyglycerinester, der durch mindestens 20%ige Veresterung von Polyglycerin mit einer 12 bis 36 C-Atome aufweisenden Carbonsäure erhältlich ist, und
 - (ii) mindestens einem Bisamid aus Ethylen diamin und Carbonsäuren mit 10 bis 36 C-Atomen
- 25 als Zusatz zu Entschäumern und/oder Entlüftern auf Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen.
10. Verwendung der Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Schaumbekämpfung von zur Schaumbildung neigenden wässrigen Medien, insbesondere zur Schaumbekämpfung bei der Zellstoffkochung, der Zellstoffwäsche, der Mahlung von Papierstoff, der Papierherstellung und der Dispergierung von Pigmenten für die Papierherstellung.

35

40

45

Entschäumer und/oder Entlüfter für wässrige, zur Schaumbildung neigende Medien

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen, deren Ölphase mindestens eine hydrophobe Verbindung und deren wässrige Phase mindestens einen Stabilisator, Wasser und gegebenenfalls ein Verdickungsmittel enthält, für wässrige, zur Schaumbildung neigende Medien und die Verwendung der Entschäumer und/oder Entlüfter zur Schaumbekämpfung von zur Schaumbildung neigenden wässrigen Medien, insbesondere zur Schaumbekämpfung bei der Zellstoffkochung, der Zellstoffwäsche, der Mahlung von Papierstoff, der Papierherstellung und der Dispergierung von Pigmenten für die Papierherstellung.

Aus der DE-A-30 01 387 sind wässrige emulgatorhaltige Öl-in-Wasser-Emulsionen bekannt, die höherschmelzende aliphatische Alkohole und bei Raumtemperatur flüssige Kohlenwasserstoffe enthalten. Die Ölphase der Öl-in-Wasser-Emulsionen kann gegebenenfalls noch weitere als Entschäumer wirkende Komponenten enthalten, z.B. höherschmelzende nichtaromatische Kohlenwasserstoffe, Fettsäuren oder deren Derivate, wie beispielsweise Fettsäureester, Bienenwachs, Karnaubawachs, Japanwachs und Montanwachs.

Aus der EP-A-0 531 713 sind Entschäumer auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen bekannt, deren Öl-Phase einen Alkohol mit mindestens 12 C-Atomen, Fettsäureester aus Alkoholen mit mindestens 22 C-Atomen und C₁- bis C₃₆-Carbonsäuren, oder Fettsäureester von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen C₁- bis C₁₈-Alkoholen oder einen Kohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C bzw. Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen in Kombination mit Polyglycerinestern enthält, die durch eine mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinmischungen mit mindestens einer Fettsäure mit 12 bis 36 C-Atomen erhältlich sind. Auch diese Öl-in-Wasser-Emulsionen sind mit Hilfe eines wasserlöslichen Emulgators stabilisiert.

Aus der EP-A-0 662 172 sind Entschäumer auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen bekannt, die beispielsweise in Papierfabriken als Entschäumer eingesetzt werden und die auch bei höheren Temperaturen der Wasserkreisläufe noch ausreichend wirksam sind.

Solche Entschäumer enthalten in der Ölphase

(a) Fettsäureester aus C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen C₁- bis C₂₂-Alkoholen,

(b) Polyglycerinester, die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten aufweisen, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure erhältlich sind und

(c) Fettsäureester aus C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren und Polyalkylen-glykolen, wobei die Molmasse der Polyalkylenglykole bis zu 5000 g/mol beträgt. Die hydrophobe Phase kann gegebenenfalls weitere Bestandteile wie Alkohole mit mindestens 12 C-Atomen oder Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C enthalten. Diese Öl-in-Wasser-Emulsionen sind ebenfalls mit Hilfe eines Emulgators stabilisiert.

Aus der EP-A-0 732 134 sind Entschäumer und/oder Entlüfter auf Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen für wässrige, zur Schaumbildung neigende Medien bekannt, wobei die Öl-Phase der Emulsionen

(a) mindestens einen Alkohol mit mindestens 12 C-Atomen, Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich sind, oder Mischungen der genannten Verbindungen und

(b) mindestens einen Ester aus einem Zuckeralkohol mit mindestens 4 OH-Gruppen oder mindestens 2 OH-Gruppen und mindestens einer intramolekularen Etherbindung und einer Fettsäure mindestens 20 C-Atomen im Molverhältnis 1 zu mindestens 1 enthält, wobei die freien OH-Gruppen dieser Ester gegebenenfalls mit C₁₂- bis C₁₈-Carbonsäuren ganz oder teilweise verestert sind.

Die hydrophobe Phase kann gegebenenfalls weitere entschäumend wirkende Verbindungen wie Fettsäureester aus Alkoholen mit mindestens 22 C-Atomen und C₁- bis C₃₆-Carbonsäuren, Polyethylenwachse, natürliche Wachse, Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C oder Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen enthalten.

Aus der US-A-4,950,420 sind Entschäumer für die Papierindustrie bekannt, die 10 bis 90 Gew.-% eines oberflächenaktiven Polyethers wie polyalkoxyliertes Glycerin oder polyalkoxylierten Sorbit, und 10 bis 90 Gew.-% eines Fettsäureesters von mehrwertigen Alkoholen wie Mono- oder Diester aus Fettsäuren und Polyxethylenglykol und/oder Polypropylenglykol enthalten, wobei die Entschäumer frei von

irgendwelchen Ölen, Amiden, hydrophober Kieselsäure oder Silikonen sind.

Aus der WO-A-00/44470 sind Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen bekannt, die in der hydrophoben Ölphase 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole, Ester der genannten Verbindungen oder deren Mischungen als entschäumend oder entlüftend wirksame Verbindungen enthalten.

10

Aus der WO-A-94/20680 sind wässrige, als Entschäumer einsetzbare Dispersionen bekannt, die Ethylenbis-stearamid oder andere aliphatische Diamide zusammen mit mindestens einer Verbindung aus der Gruppe der Mono- und Diester aus Polyethylenglykol und Fett-15 säuren, sulfonierte Mineralölen und Ethoxylierungsprodukten von Alkoholen mit 10 bis 14 C-Atomen.

Die meisten bekannten Entschäumersysteme haben den Nachteil, dass ihre Wirkung bei erhöhter Temperatur, beispielsweise oberhalb von 20 50°C, oft nicht ausreicht bzw. erhebliche Mengen eingesetzt werden müssen, um eine ausreichende Entgasung und/oder Entschäumung während des kontinuierlichen Herstellprozesses von Papier zu erzielen.

25 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Entschäumer und/oder Entlüfter für wässrige, zur Schaumbildung neigende Medien zur Verfügung zu stellen, wobei die Entschäumer bzw. Entlüfter insbesondere bei Temperaturen oberhalb von 50°C auch bei Dosierung in den sonst üblichen Mengen eine ausreichende Effizienz aufweisen sollen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit Entschäumern und/oder Entlüftern auf Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen, deren Ölphase mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Alkohole mit mindestens 12 C-Atomen, alkoxylierte Fettalkohole, Mono-, Di- und Triglyceride von Fettsäuren, Fettsäureester aus Carbonsäuren mit mindestens 12 C-Atomen und ein- bis dreiwertigen Alkoholen mit 3 bis 22 C-Atomen, Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C, Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxidalkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole und Ester der Thiaalkanverbindungen und deren wässrige Phase mindestens einen Stabilisator, Wasser und gegebenenfalls ein Verdickungsmittel enthält, wenn die Öl-in-Wasser-Dispersionen

(i) mindestens einen Polyglycerinester, der durch mindestens 20%ige Veresterung von Polyglycerin mit einer 12 bis 36 C-Atome aufweisenden Carbonsäure erhältlich ist, und

5 (ii) mindestens ein Bisamid aus Ethylendiamin und Carbonsäuren mit 10 bis 36 C-Atomen

enthalten.

10 Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung von Mischungen aus

(i) mindestens einem Polyglycerinester, der durch mindestens 20%ige Veresterung von Polyglycerin mit einer 12 bis 36 C-Atome aufweisenden Carbonsäure erhältlich ist, und

15 (ii) mindestens einem Bisamid aus Ethylendiamin und Carbonsäuren mit 10 bis 36 C-Atomen

20 als Zusatz zu Entschäumern und/oder Entlüftern auf Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen sowie die Verwendung der Entschäumer und/oder Entlüfter zur Schaumbekämpfung von zur Schaumbildung neigenden wässrigen Medien, insbesondere zur Schaumbekämpfung bei der Zellstoffkochung, der Zellstoffwäsche, der Mahlung von Papier-
25 stoff, der Papierherstellung und der Dispergierung von Pigmenten für die Papierherstellung.

Geeignete Verbindungen, die die hydrophobe Phase der Öl-in-Wasser-Dispersionen bilden, sind aus der zum Stand der Technik angegebenen Literatur bekannt, vgl. DE-A-30 01 387, EP-A-0 531 713, EP-A-0 662 172, EP-A-0 732 134 und WO-A-00/44470. Als hydrophobe Phase können sämtliche Verbindungen verwendet werden, die als Entschäumer und/oder als Entlüfter bekannt sind, beispielsweise C₁₂- bis C₄₈-Alkohole wie Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Palmitylalkohol, Talgfettalkohol und Behenylalkohol, sowie synthetisch hergestellte Alkohole, beispielsweise nach dem Ziegler-Verfahren durch Oxidation von Aluminiumalkylen erhältliche gesättigte, geradkettige, unverzweigte Alkohole. Synthetische Alkohole werden auch durch Oxosynthese erhalten. Hierbei handelt es sich in der Regel um Alkoholgemische. Die Alkohole können beispielsweise bis zu 48 C-Atome im Molekül enthalten. Sehr wirksame Entschäumer enthalten beispielsweise Mischungen aus mindestens einem C₁₂- bis C₂₆-Alkohol und mindestens einem Fettalkohol mit 28 bis 48 C-Atomen im Molekül, vgl. EP-A-0 322 830. Anstelle der reinen Alkohole können als entschäumend wirkende Verbindungen auch Destillationsrückstände eingesetzt werden, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch

Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich sind. Weitere Verbindungen, die als Entschäumer und/oder Entlüfter in Betracht kommen, sind alkoxylierte Alkohole sowie alkoxylierte Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen 5 durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren anfallen. Die alkoxylierten Verbindungen sind dadurch erhältlich, dass man die langkettigen Alkohole bzw. Destillationsrückstände mit Ethylenoxid oder mit Propylenoxid oder auch mit einer Mischung aus Ethylenoxid und Propylenoxid umsetzt. Hierbei kann man zunächst Ethylenoxid und anschließend Propylenoxid an die Alkohole oder die 10 Destillationsrückstände anlagern oder man addiert zunächst Propylenoxid und danach Ethylenoxid. Pro OH-Gruppe des Alkohols lagert man meistens bis zu 5 mol Ethylenoxid bzw. Propylenoxid an. Besonders bevorzugt aus der Gruppe der alkoxylierten Verbindungen 15 sind solche Reaktionsprodukte, die durch Addition von 1 oder 2 mol Ethylenoxid an 1 mol Fettalkohol bzw. Destillationsrückstand hergestellt werden.

Die obengenannten Fettalkohole mit mindestens 12 C-Atomen im 20 Molekül werden meistens zusammen mit anderen ebenfalls als Entschäumer wirkenden Verbindungen eingesetzt. Solche Verbindungen sind beispielsweise Fettsäureester von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen C₁-C₁₈-Alkoholen. Die Fettsäuren, die diesen Esteren zugrundeliegen, sind beispielsweise Laurinsäure, 25 Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure und Behensäure. Vorzugsweise verwendet man Palmitinsäure oder Stearinsäure. Man kann einwertige C₁- bis C₁₈-Alkohole zur Veresterung der genannten Carbonsäuren verwenden, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol, Dodecanol und Stearylalkohol 30 oder auch zweiwertige Alkohole einsetzen wie Ethylenglykol oder 3-wertige Alkohole, z.B. Glycerin. Die mehrwertigen Alkohole können vollständig oder auch nur teilweise verestert sein.

Weitere entschäumend und entlüftend wirkende Verbindungen sind 35 Polyglycerinester. Solche Ester werden beispielsweise dadurch hergestellt, dass man Polyglycerine, die mindestens 2 Glycerineinheiten enthalten, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Carbonsäure verestert. Die den Estern zugrundeliegenden Polyglycerine werden soweit verestert, dass Verbindungen entstehen, die in Wasser 40 praktisch nicht mehr löslich sind. Die Polyglycerine erhält man beispielsweise durch alkalisch katalysierte Kondensation von Glycerin bei höheren Temperaturen oder durch Umsetzung von Epichlorhydrin mit Glycerin in Gegenwart von sauren Katalysatoren. Die Polyglycerine enthalten üblicherweise mindestens 2 bis etwa 45 30, vorzugsweise 2 bis 12 Glycerin-Einheiten. Handelsübliche Polyglycerine enthalten Mischungen aus polymeren Glycerinen, z.B. Mischungen aus Diglycerin, Triglycerin, Tetraglycerin, Penta-

glycerin und Hexaglycerin und gegebenenfalls höher kondensierten Polyglycerinen. Der Veresterungsgrad der OH-Gruppen der Polyglycerine beträgt mindestens 20 bis 100, vorzugsweise 60 bis 100 %. Die zur Veresterung verwendeten langkettigen Fettsäuren können 5 gesättigt oder auch ethylenisch ungesättigt sein. Geeignete Fettsäuren sind beispielsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Behensäure, Ölsäure, Hexadecensäuren, Elaidinsäure, Eicosensäuren, Docosensäuren wie Eruca-säure oder mehrfach ungesättigte Säuren wie Octadecadiensäuren 10 und Octadecentriensäuren, z.B. Linolsäure und Linolensäure sowie Mischungen der genannten Carbonsäuren. Als Entschäumer geeignete Ester von Polyglycerinen sind beispielsweise in der EP-A-0 662 172 beschrieben.

15 Andere als Entschäumer und/oder Entlüfter für wässrige, zur Schaumbildung neigende Medien geeignete Verbindungen, die entweder allein oder zusammen mit mindestens einem Alkohol mit mindestens 12 C-Atomen eingesetzt werden, sind Ester aus einem Zuckeralkohol mit mindestens 4 OH-Gruppen oder mindestens 2 OH- 20 Gruppen und mindestens einer intramolekularen Etherbindung und einer Fettsäure mit mindestens 20 C-Atomen im Molekül im Molverhältnis 1 zu mindestens 1, wobei die freien OH-Gruppen dieser Ester gegebenenfalls mit C₁₂- bis C₁₈-Carbonsäuren teilweise oder ganz verestert sind. Vorzugsweise verwendet man Ester aus 25 Tetrilen, Pentiten und/oder Hexiten mit mindestens 22 C-Atome aufweisenden Fettsäuren im Molverhältnis 1 zu mindestens 1,9. Besonders bevorzugt werden Ester aus Mannit und/oder Sorbit mit Behensäure im Molverhältnis von 1 zu mindestens 1, vorzugsweise 1 zu mindestens 1,9 eingesetzt. Außer den in Betracht kommenden 30 Zuckeralkoholen Sorbit und Mannit eignen sich Adonit, Arabit, Xylit, Dulcit, Pentaerythrit, Sorbitan und Erythrit. Unter Zuckeralkoholen werden die aus Monosacchariden durch Reduktion der Carbonylfunktion entstehenden Polyhydroxyverbindungen verstanden, die selbst keine Zucker sind. Man kann auch die Anhydro- 35 Verbindungen einsetzen, die aus Zuckeralkoholen durch intramolekulare Wasserabspaltung entstehen. Besonders wirksame Entschäumer und/oder Entlüfter erhält man wenn Zuckeralkohole mit C₂₂- bis C₃₀-Fettsäuren verestert werden. Sofern man die Zuckeralkohole nur teilweise mit einer mindestens 20 C-Atome enthaltenden Fettsäure 40 verestert, kann man die nicht veresterten OH-Gruppen des Zuckeralkohols mit einer anderen Carbonsäure verestern, z.B. eine C₁₂- bis C₁₈-Carbonsäure einsetzen. Ester dieser Art werden in der EP A-0 732 134 beschrieben.

45 Die hydrophobe Phase der Entschäumer und/oder Entlüfter kann außerdem 1 bis 100 Gew.-% eines 3-Thiaalkan-1-ols, 3-Thiaoxidalkan-1-ols, 3-Thiadioxid-alkan-1-ols, eines Esters der genannten

Verbindungen oder deren Mischungen enthalten. Sie enthält vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-% eines 3-Thia-C₁₆- bis C₃₀-alkan-1-ols, 3-Thiaoxid-C₁₆- bis C₃₀-alkan-1-ols, 3-Thiadioxid-C₁₆-bis C₃₀-alkan-1-ols oder deren Mischungen. Besonders bevorzugt 5 sind solche Entschäumer und/oder Entlüfter, deren hydrophobe Phase 5 bis 85 Gew.-% eines 3-Thia-C₁₈- bis C₂₈-alkan-1-ols enthält.

Weitere als Entschäumer und/oder Entlüfter geeignete Verbindungen 10 sind Ketone mit Schmelzpunkten oberhalb von 45°C. Sie werden meistens zusammen mit Fettalkoholen eingesetzt, deren Schmelzpunkte bei Temperaturen oberhalb von 40°C liegen. Solche Entschäumermischungen sind aus der EP A-0 696 224 bekannt. Außerdem eignen sich die aus der DE-A 196 41 076 bekannten Umsetzungsprodukte von z.B. Mono- und/oder Diglyceriden mit Dicarbonsäuren sowie mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure veresterten Umsetzungsprodukte von Glycerin mit Dicarbonsäuren als Zusatz zur hydrophoben Phase der erfindungsgemäßen Entschäumer und/oder Entlüfter.

20

Andere Verbindungen, die die Wirksamkeit von langkettigen Alkoholen als Entschäumer verstärken und daher auch in Entschäumermischungen eingesetzt werden, sind beispielsweise Polyethylenwachse mit einer Molmasse von mindestens 2000 sowie natürliche Wachse 25 wie Bienenwachs oder Carnaubawachs.

Ein weiterer Bestandteil von Entschäumermischungen sind Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C (bestimmt bei Normalsdruck). Bevorzugt eingesetzte Kohlenwasserstoffe sind 30 Paraffinöle, z.B. die im Handel üblichen Paraffingemische, die auch als Weißöl bezeichnet werden. Außerdem kommen Paraffine in Betracht, deren Schmelzpunkt beispielsweise oberhalb von 50°C liegt.

35 Die Entschäumer und/oder Entlüfter enthalten erfindungsgemäß in der hydrophoben Phase Kombinationen von

- (i) mindestens einem Polyglycerinester, der durch mindestens 20%ige Veresterung von Polyglycerin mit einer 12-bis 36 C-40 Atome aufweisenden Carbonsäure erhältlich ist, und
- (ii) mindestens einem Bisamid aus Ethylenediamin und Carbonsäuren mit 10 bis 36 C-Atomen.

45 Der Anteil der Polyglycerinester in der hydrophoben Phase der Öl-in-Wasser-Dispersionen beträgt beispielsweise 0,5 bis 80, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%. Das Gewichtsverhältnis von (i)

Polyglycerinester zu (ii) Bisamiden beträgt beispielsweise 10 : 1 bis 1 : 10 und liegt bevorzugt in dem Bereich von 3 : 1 bis 1,5 : 1. Geeignete Polyglycerinester (i) wurden bereits oben genannt. Bisamide aus Ethylenediamin und Carbonsäuren mit 10 bis 36 C-Atomen werden beispielsweise in der WO-A-94/20680 beschrieben. Besonders bevorzugt eingesetzte Amide (ii) sind Ethylenbis-stearamid, Ethylenbisbehenamid und/oder Ethylenbislauroamid. Die Ölphase der Öl-in-Wasser-Dispersionen enthält vorzugsweise mindestens einen Fettalkohol mit 12 bis 26 C-Atomen im Molekül, mindestens einen Glycerinester von Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und mindestens ein Mineralöl in Kombination mit (i) einem Polyglycerinester und mindestens einem Bisamid (ii).

Die hydrophobe Phase ist beispielsweise zu 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise zu 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere zu 10 bis 35 Gew.-% am Aufbau der Öl-in-Wasser-Dispersionen beteiligt. Der Anteil der wässrigen Phase am Aufbau der Dispersionen ergibt sich daraus jeweils durch Ergänzung auf 100 Gew.-%, z. B. beträgt er 95 bis 25 Gew.-%.

20

Die oben genannten als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksamen Verbindungen werden entweder allein oder in Mischung untereinander in Kombination mit den Komponenten (i) und (ii) zur Herstellung der erfindungsgemäßen Entschäumer- und Entlüfterdispersionen eingesetzt. Sie können in jedem beliebigen Verhältnis miteinander gemischt werden. Das Mischen der Verbindungen und auch das Einemulgieren in Wasser erfolgt bei höheren Temperaturen. Die wirksamen Komponenten, die die Ölphase der Entschäumermischung bilden, werden beispielsweise auf Temperaturen oberhalb von 40°C, z.B. 70 bis 140°C erhitzt und unter Einwirkung von Scherkräften in Wasser emulgiert, so dass man Öl-in-Wasser-Emulsionen erhält. Hierfür verwendet man handelsübliche Vorrichtungen. Die mittlere Teilchengröße der dispergierten hydrophoben Phase beträgt beispielsweise meistens 0,4 bis 40 µm, vorzugsweise 0,5 bis 10 µm.

35

Die so erhaltenen feinteiligen Öl-in-Wasser-Emulsionen werden stabilisiert, z.B. fügt man einen Stabilisator zu, beispielsweise Säuregruppen aufweisende, wasserlösliche, amphiphile Copolymerisate oder deren wasserlösliche Salze. Hierbei kann man beispielsweise so vorgehen, dass man zu der Öl-in-Wasser-Emulsion direkt nach dem Homogenisieren 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Emulsion, eines Säuregruppen aufweisenden, wasserlöslichen amphiphilen Copolymerisats oder eines wasserlöslichen Salzes davon zusetzt oder, dass man die als Entschäumer und/oder Entlüfter wirkenden Verbindungen in einer wässrigen Lösung eines Säuregruppen aufweisenden, wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisats oder eines Salzes davon emulgiert. Man erhält auf diese

Weise nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur lagerstabile Disper-
sionen.

Die erfindungsgemäßen Öl-in-Wasser-Dispersionen können gegebenen-
falls feinteilige, praktisch wasserunlösliche, inerte Feststoffe
mit Teilchengrößen <20 μm , vorzugsweise 0,1 bis 10 μm in einer
Menge von beispielsweise 0,1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 35 % des
Gewichts der Ölphase der Öl-in-Wasser-Dispersionen enthalten.
Geeignete inerte Feststoffe sind z.B. Kaolin, Kreide, Bentonit,
Talkum, Bariumsulfat, Siliziumdioxid, Harnstoff-Formaldehyd-
Pigmente, Melamin-Formaldehyd-Pigmente und mikrokristalline
Cellulose. Die Verwendung solcher Feststoffe in Entschäumern ist
aus der DE-A-36 01 929 bekannt.

15 Besonders vorteilhaft sind Entschäumerdispersionen, die als Sta-
bilisator 0,01 bis 3 Gew.-% eines Säuregruppen aufweisenden, was-
serlöslichen, amphiphilen Copolymerisats oder eines Salzes davon
enthalten.

20 Weitere vorteilhafte Entschäumerdispersionen enthalten als Stabi-
lisator 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Öl-in-Wasser-Dispersionen,
mindestens eines

- 25 Polymerisats von monoethylenisch ungesättigten Säuren mit
Molmassen von 1500 bis 300 000,
- 30 Pfropfpolymerisats von 5 bis 40 Gew.-Teilen N-Vinylformamid
auf 100 Gew.-Teilen eines Polyalkylenglykols mit einer Mol-
masse von 500 bis 10 000,
- 35 zwitterionischen Polyalkylenpolyamins,
- zwitterionischen Polyethylenimins,
- 45 zwitterionischen Polyetherpolyamins oder
zwitterionischen vernetzten Polyalkylenpolyamins.

Bevorzugt werden Entschäumer und/oder Entlüfter, die als Stabili-
40 sator Homopolymerisate der Acrylsäure, Homopolymerisate der Me-
thacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäure,
Copolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure, Copolymerisate aus
Methacrylsäure und Maleinsäure, Polyvinylsulfonsäure, Polyacryl-
amido-2-methylpropansulfonsäure oder deren Alkalimetall- und
45 Ammoniumsalze mit Molmassen von 1 500 bis 300 000 enthalten.

10

Die erfindungsgemäßen Dispersionen können jedoch auch übliche nichtionische, anionische, amphotere und/oder kationische Emulgatoren als alleinige Stabilisatoren oder als Co-Emulgatoren enthalten. Sie werden beispielsweise in Mengen von 0,01 bis 3 Gew.-%, zur Stabilisierung von Öl-in-Wasser-Dispersionen eingesetzt. Hierbei handelt es sich z.B. um gebräuchliche grenzflächenaktive Stoffe, die mit den übrigen Stoffen der Entschäumerdispersion verträglich sind. Die als alleiniger Emulgator oder als Co-Emulgator mit einem anionischen amphiphilen Copolymerisat ein gesetzten oberflächenaktiven Verbindungen können auch in Mischung untereinander verwendet werden. So kann man beispielsweise Mischungen aus anionischen und nichtionischen oberflächenaktiven Stoffen zur weiteren Stabilisierung der Entschäumerdispersionen verwenden. Die als Co-Emulgator in Betracht kommenden oberflächenaktiven Verbindungen sind in den zum Stand der Technik angegebenen Literaturstellen als Bestandteil von Entschäumerformulierungen beschrieben. Solche Co-Emulgatoren sind beispielsweise Natrium- oder Ammoniumsalze höherer Fettsäuren, alkoxylierte Alkylphenole, oxethylierte ungesättigte Öle wie Reaktionsprodukte aus einem Mol Ricinusöl und 30 bis 40 Mol Ethylenoxid, sulfierte Ethoxylierungsprodukte von Nonylphenol oder Octylphenol sowie deren Natrium- oder Ammoniumsalze, Alkylarylsulfonate, Sulfonate von Naphthalin und Naphthalinkondensaten, Sulfosuccinate und Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole, mehrwertige Alkohole, Amine oder Carbonsäuren. Besonders wirksame Co-Emulgatoren sind sulfierte Alkyldiphenyloxide, insbesondere bis-sulfierte Alkyldiphenyloxide wie bis-sulfiertes Dodecyldiphenyloxid.

Sofern die polymeren Stabilisatoren in Form der freien Säure nicht ausreichend wasserlöslich sind, werden sie in Form von wasserlöslichen Salzen eingesetzt, z.B. verwendet man die entsprechenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze. Diese Salze werden beispielsweise durch partielle oder vollständige Neutralisation der freien Säuregruppen der amphiphilen Copolymerisate mit Basen hergestellt, z.B. verwendet man zur Neutralisation Natronlauge, Kalilauge, Magnesiumoxid, Ammoniak oder Amine wie Triethanolamin, Ethanolamin, Morpholin, Triethylamin oder Butylamin. Vorzugsweise werden die Säuregruppen der amphiphilen Copolymerisate mit Ammoniak oder Natronlauge neutralisiert.

Die amphiphilen Copolymerisate enthalten Einheiten von

(a) hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren und

11

(b) monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren oder deren Mischungen.

5 Geeignete hydrophobe monoethylenisch ungesättigte Monomere

(a) sind beispielsweise Styrol, Methylstyrol, Ethylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, C₂- bis C₁₈-Olefine, Ester aus monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren und einwertigen Alkoholen, Vinylalkylether, Vinylester oder deren Mischungen. Aus dieser Gruppe von Monomeren verwendet man vorzugsweise Isobuten, Diisobuten, Styrol und Acrylsäureester wie Ethylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat und sec.-Butylacrylat.

15

Die amphiphilen Copolymerisate enthalten als hydrophile Monomere

(b) vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-methylpropansulfonsäure, Acrylamido-propan-3-sulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Styrolsulfonsäure, Vinylphosphonsäure oder deren Mischungen in einpolymerisierter Form.

25

Die Molmasse der amphiphilen Copolymerisate beträgt beispielsweise 1000 bis 100 000 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 1500 bis 10 000. Die Säurezahlen der amphiphilen Copolymerisate betragen beispielsweise 50 bis 500, vorzugsweise 150 bis 350 mg KOH/g Polymer.

30

Besonders bevorzugt sind Stabilisatoren auf Basis von amphiphilen Copolymerisaten, wobei die Copolymerisate

35

(a) 95 bis 45 Gew.-% Isobuten, Diisobuten, Styrol oder deren Mischungen und

(b) 5 bis 55 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Halbester von Maleinsäure oder deren Mischungen

40

einpolymerisiert enthalten. Besonders bevorzugt werden Copolymerisate eingesetzt, die

(a) 45 bis 80 Gew.-% Styrol,

45 (b) 55 bis 20 Gew.-% Acrylsäure und gegebenenfalls

(c) zusätzlich weitere Monomere

einpolymerisiert enthalten. Die Copolymerisate können gegebenenfalls als weitere Monomere (c) Einheiten von Maleinsäurehalb-
5 estern einpolymerisiert enthalten. Solche Copolymerisate sind beispielsweise dadurch erhältlich, dass man Copolymerisate aus Styrol, Diisobuten oder Isobuten oder deren Mischungen mit Maleinsäureanhydrid in Abwesenheit von Wasser copolymerisiert und die Copolymerisate im Anschluß an die Polymerisation mit Alkoholen umsetzt, wobei man pro Mol Anhydridgruppen im Copolymerisat 5 bis 50 Mol-% eines einwertigen Alkohols einsetzt. Geeignete Alkohole sind beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Iso-
10 propanol, n-Butanol, Isobutanol und tert.-Butanol. Man kann jedoch auch die Anhydridgruppen der Copolymerisate mit mehrwertigen Alkoholen wie Glykol oder Glycerin umsetzen. Hierbei wird die Reaktion jedoch nur soweit geführt, dass nur eine OH-Gruppe des mehrwertigen Alkohols mit der Anhydridgruppe reagiert. Sofern die Anhydridgruppen der Copolymerisate nicht vollständig mit Alkoholen umgesetzt werden, erfolgt die Ringöffnung der nicht mit 15 Alkoholen umgesetzten Anhydridgruppen durch Zugabe von Wasser.
20

Andere als Stabilisator einzusetzende Verbindungen sind beispielsweise handelsübliche Polymerisate von monoethylenisch ungesättigten Säuren sowie Ppropfpolymerisate von N-Vinylformamid:
25 auf Polyalkylenglykolen, die beispielsweise in der WO-A-96/34903 beschrieben werden. Die aufgepfpften Vinylformamideinheiten können gegebenenfalls bis zu 10 % hydrolysiert sein. Der Anteil an aufgepfpften Vinylformamideinheiten beträgt vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Polyalkylenglykol. Vorzugsweise verwendet man Polyethylenglykole mit Molmassen von 2000 bis 10 000.
30

Die außerdem als Stabilisatoren in Betracht kommenden zwitterionischen Polyalkylenpolyamine und zwitterionischen Polyethylenimine sind beispielsweise aus der EP-B-0112592 bekannt. Solche Verbindungen sind beispielsweise dadurch erhältlich, dass man ein Polyalkylenpolyamin oder Polyethylenimin zunächst alkoxyliert, z.B. mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid und die Alkoxylierungsprodukte anschließend quaternisiert, z.B. mit Methylbromid oder Dimethylsulfat und die quaternierten, alkoxylierten Produkte dann mit Chlorsulfonsäure oder Schwefeltrioxid sulfatiert. Die Molmasse der zwitterionischen Polyalkylenpolyamine beträgt beispielsweise 1000 bis 9000 vorzugsweise 1500 bis 7500. Die zwitterionischen Polyethylenimine haben vorzugsweise Molmassen in dem Bereich von 2000 bis 1700 Dalton.
40

13

Die wässrige Phase kann gegebenenfalls ein Verdickungsmittel enthalten, z.B. hochmolekulare Polymere mit einer mittleren Molmasse Mw von mehr als 1 Million. Solche Verdickungsmittel für Öl-in-Wasser-Entschäumermischungen sind beispielsweise aus der EP-A-0 5 142 812 bekannt. Es handelt sich dabei beispielsweise um Polyacrylamide, Polyacrylsäuren oder Copolymerisate der Acrylsäure mit Acrylamid.

Die erfindungsgemäßen Entschäumer und/oder Entlüfter sind in 10 wässrigen Systemen, die zum Schäumen neigen, sowohl bei Raumtemperatur als auch bei höheren Temperaturen, z.B. bei Temperaturen oberhalb von 35°C, vorzugsweise > 52°C, sehr wirksam. Sie haben gegenüber bekannten Entschäumern eine wesentlich verbesserte Langzeitwirkung. Die Öl-in-Wasser-Dispersionen werden vorzugsweise 15 als Entschäumer und/oder Entlüfter zur Schaumbekämpfung von zur Schaumbildung neigenden wässrigen Medien beispielsweise bei der Herstellung von Papier, in der Nahrungsmittelindustrie, der Stärkeindustrie und in Kläranlagen eingesetzt. Von besonderem Interesse ist jedoch die Verwendung der Entschäumer und/oder Entlüfter 20 zur Schaumbekämpfung bei der Zellstoffkochung, Zellstoffwäsche, der Mahlung von Papierstoff, der Papierherstellung und der Dispergierung von Pigmenten für die Papierherstellung. Bei diesen Prozessen liegt die Temperatur des zu entschäumenden wässrigen Mediums meistens oberhalb von 50°C, z.B. in dem Temperaturbereich 25 von 52 bis 75°C. Die erfindungsgemäßen Mischungen auf Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen wirken sowohl als Entschäumer auch als Entlüfter. In manchen Fällen ist die entlüftende Wirkung ausgeprägter als die entschäumende Wirkung. Sie können als Entschäumer oder Entlüfter verwendet werden. Sie werden auch mit 30 Vorteil bei der Masse- und Oberflächenleimung von Papier eingesetzt. Beim Einsatz dieser Mischungen in Papierstoffsuspensionen steht beispielsweise ihre entlüftende Wirkung im Vordergrund. Bezogen auf 100 Gew.-Teile Papierstoff in einem schaumstoffbildenden Medium verwendet man beispielsweise bis zu 0,5, vorzugsweise 35 0,002 bis 0,3 Gew.-% der Entlüfter.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gew.-Teile. Die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht etwas anderes aus den Angaben in den Beispielen hervorgeht.

40

45

Beispiele

Die entlüftende, entschäumende Wirkung wurde mit Hilfe eines Sonica-Meßgerätes bestimmt, wobei man zu einer 0,42 %igen Papier-
5 stoffsuspension bei 60°C genau soviel zugab, dass sich eine Kon-
zentration von 5 ppm an Entschäumer, bezogen auf die Fettphase
(Wirksubstanz) ergab. Man bestimmte den Luftgehalt kontinuierlich
mittels Ultraschallabschwächung vor der Dosierung der Entschäumer
und während der ersten 5 Minuten nach der Dosierung. Der Luftge-
halt nahm zunächst ab und stieg gegen Ende der Messung wieder an.
10 In den Tabellen ist jeweils der minimale Luftgehalt der Papier-
stoffsuspension in Vol.-% angegeben. Diese Meßmethode ist be-
schrieben in TAPPI Journal, Vo. 71, 65-69 (1988).

15 Die genannte Papierstoffsuspension wurde in allen Beispielen und
Vergleichsbeispielen verwendet. Sie enthielt vor Zugabe eines
Entlüfters 1,6 Vol.-% Luft. In der Tabelle ist unter der Rubrik
minimaler Luftgehalt der Gehalt an Luft in Vol.-% nach Dosierung
der Entlüfter angegeben. Je kleiner diese Zahl ist, um so wirksa-
mer ist der Entlüfter.
20

Die Langzeitwirkung der Entschäumer bzw. Entlüfter wurde be-
stimmt, indem man den Luftgehalt der Papierstoffsuspension nach 5
Minuten mit dem minimalen Luftgehalt (unmittelbar nach der Dosie-
25 rung des Entlüfters) verglich. Der in der Tabelle für die Lang-
zeitwirkung angegebene Wert ist die Differenz aus dem Wert für
die entlüftende Wirkung nach 5 Minuten und dem Wert, der unmit-
telbar nach der Dosierung gemessen wird. Je kleiner der Wert ist,
desto besser ist die Langzeitwirkung.

30 Die angegebenen Teilchengrößen sind Mittelwerte, die mit Hilfe
eines Coulter LS 230 Gerätes an ca. 0,01 %igen Dispersionen be-
stimmt wurden. Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip der Fraunho-
fer-Beugung.

35 Die Viskositäten wurden in einem Brookfield-Rotationsviskosimeter
(Digital Model RV TDV-II) bestimmt.

Zum Dispergieren verwendete man eine Fryma-Kolloidmühle, Typ MZ
40 50/A (Fryma-Maschinenbau GmbH, D-79603 Rheinfelden).

15

Beispiel 1

Die Ölphase bestand aus folgenden Komponenten:

5 19,4 Teilen eines Fettalkohlgemisches von C₁₂- bis C₂₆-Alkoholen
0,8 Teilen Ethylen-bis-steramid
5 Teilen eines Glycerinesters von C₁₂- bis C₂₂-Fettsäuren
1,0 Teilen Mineralöl (handelsübliches Weißöl) und
2,3 Teilen eines Polyglycerinesters aus einem Polyglyceringemisch
10 aus
30 % Diglycerin
42 % Triglycerin
17 % Teraglycerin und
11 % höher kondensierte Polyglycerinen
15 und einem C₁₂- bis C₂₆-Fettsäuregemisch zu 75 % verestert wurde.

Die Wasserphase bestand aus

70 Teilen Wasser
3 Teilen eines 35 Gew.-%igen Emulgators der erhältlich ist durch
20 Anlagerung von 25 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und
Verestern des Anlagerungsproduktes mit Schwefelsäure zum Halb-
ester,
0,45 Teilen eines 31 %igen Wasser-in-Öl-Emulsion eines anioni-
schen Polyacrylamids (Natriumsalz eines Copolymers aus 30 %
25 Acrylsäure und 70 % Acrylamid) und
0,3 Teilen 30 %iger wässriger Formaldehydlösung.

Die Komponenten der Ölphase wurden zunächst auf eine Temperatur von 125°C erhitzt und in die auf 90°C erwärmte Wasserphase unter
30 Rühren und Dispergieren zugefügt. Die Emulsion wurde unter ständigem Rühren rasch auf 25°C abgekühlt. Die entstandene Dispersion hatte eine Viskosität von 560 mPas und eine mittlere Teilchengröße von 3,05 µm.

35 Vergleichsbeispiel 1

Die Ölphase bestand aus folgenden Komponenten:

20,2 Teilen eines Fettalkohlgemisches von C₁₂- bis C₂₆-Alkoholen
40 5 Teilen eines Glycerinesters von C₁₂- bis C₂₂-Fettsäuren
1 Teilen Mineralöl (handelsübliches Weißöl) und
2,3 Teilen eines Polyglycerinesters aus einem Polyglyceringemisch aus
30 % Diglycerin
45 42 % Triglycerin
17 % Teraglycerin und

16

11 % höher kondensierte Polyglycerinen und einem C₁₂- bis C₂₆-Fettsäuregemisch zu 75 % verestert wurde.

Die Wasserphase bestand aus

5 70 Teilen Wasser

3 Teilen eines 35 Gew.-%igen Emulgators der erhältlich ist durch Anlagerung von 25 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und Verestern des Anlagerungsproduktes mit Schwefelsäure zum Halbester,

10 0,45 Teilen eines 31 %igen Wasser-in-Öl-Emulsion eines anionischen Polyacrylamids (Natriumsalz eines Copolymers aus 30 % Acrylsäure und 70 % Acrylamid) und 0,3 Teilen 30 %iger wässriger Formaldehydlösung.

15 Die Komponenten der Ölphase wurden zunächst auf eine Temperatur von 125°C erhitzt und in die auf 90°C erwärmte Wasserphase unter Rühren und Dispergieren zugefügt. Die Emulsion wurde unter ständigem Rühren rasch auf 25°C abgekühlt. Die entstandene Dispersion hatte eine Viskosität von 480 mPas und eine mittlere Teilchen-
20 Größe von 3,15 µm.

Beispiel 2

Die Ölphase aus

25

22,7 Teilen einer Mischung von 3-Thia-C₂₀-28-alkan-1-olen, hergestellt nach dem Beispiel Thiaalkanol A der WO-A-00/44470, Seite 20,

2,5 Teilen eines Glycerinesters von C₁₂- bis C₂₂-Fettsäuren

30 0,9 Teilen Ethylenbisstearamid

2,3 Teilen eines Polyglycerinester der aus einem Polyglycerin-
gemisches aus

30 % Diglycerin

42 % Triglycerin

35 17 % Teraglycerin und

11 % höher kondensierte Polyglycerinen und einem C₁₂- bis C₂₆-Fettsäuregemisch zu 75 % verestert wurden bei 125°C unter N₂-Atmosphäre aufgeschmolzen, wobei man eine homogene Schmelze erhielt. Diese wurde mit Hilfe eines Dispergators

40 in einer 90°C heißen Lösung von

1,8 Teilen einer 42 Gew.-%igen wässrigen ammoniakalischen Lösung eines Polymers auf Basis von 50 Gew.-Teilen Styrol und 50 Gew.-Teilen Acrylsäure (erhältlich von der Fa. S.C. Johnson unter Bezeichnung Joncrys EEC 207),

45 0,45 Teilen einer 31 Gew.-%igen Wasser-in-Öl-Emulsion eines anionischen Polyacrylamids (Natriumsalz eines Copolymers aus 30 Gew.-% Acrylsäure und 70 Gew.-% Acrylamid)

17

0,3 g 30%ige wässrige Formaldehydlösung und
0,04 g 10%ige Schwefelsäure
70 g Wasser emulgiert. Man erhielt eine homogene Emulsion. Diese
Emulsion wurde rasch auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei man eine
5 Dispersion (Aushärten der Öltröpfchen) erhielt. Die mittlere
Teilchengröße betrug 2,85 μm , die Viskosität 370 mPas.

Vergleichsbeispiel 2

10 23,5 Teilen einer Mischung von 3-Thia-C₂₀₋₂₈-alkan-1-olen, herge-
stellt gemäß Beispiel Thiaalkanol A der WO-A-00/44470, Seite 20
2,5 Teilen eines Glycerinesters von C₁₂- bis C₂₂-Fettsäuren
2,3 Teilen eines Polyglycerinester der aus einem Polyglycerin-
gemisches aus
15 30 % Diglycerin
42 % Triglycerin
17 % Teraglycerin und
11 % höher kondensierte Polyglycerinen
und einem C₁₂- bis C₂₆-Fettsäuregemisch zu 75 % verestert wurden
20 bei 125°C unter N₂-Atmosphäre aufgeschmolzen, wobei man eine homo-
gene Schmelze erhielt. Diese wurde mit Hilfe eines Dispergators
in einer 90°C heißen Lösung von
1,7 Teilen einer 42 Gew.-%igen wässrigen ammoniakalischen Lösung
eines Polymers auf Basis von 50 Gew.-Teilen Styrol und 50 Gew.-
25 Teilen Acrylsäure (erhältlich von der Fa. S.C. Johnson unter Be-
zeichnung Joncrys EEC 207),
0,45 Teilen einer 31 %igen Wasser-in-Öl-Emulsion eines anioni-
schen Polyacrylamids (Natriumsalz eines Copolymers aus 30 %
Acrylsäure und 70 % Acrylamid)
30 0,04 g 10%ige Schwefelsäure
0,3 g 30%ige wässrige Formaldehydlösung und
70 g Wasser emulgiert. Man erhielt eine homogene Emulsion. Diese
Emulsion wurde rasch auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei man eine
Dispersion (Aushärten der Öltröpfchen) erhielt. Die mittlere
35 Teilchengröße betrug 2,7 μm , die Viskosität 330 mPas.

Beispiel 3

Die Ölphase bestand aus folgenden Komponenten:

40 17,0 Teilen eines Fettalkohlgemisches von C₁₂- bis C₂₆-Alkoholen
2 Teilen natives Öl auf Basis eines Glycerinesters von C₁₂- bis
C₂₂-Fettsäuren
1,3 Teilen Ethylenbisstearamid
45 0,5 Teilen Bienenwachs
4 Teilen Paraffin Smp 60/62°C
1,8 Teilen eines Polyglycerinesters aus einem Polyglyceringemisch

aus

30 % Diglycerin

42 % Triglycerin

17 % Teraglycerin und

5 11 % höher kondensierte Polyglycerinen

und einem C₁₂- bis C₂₆-Fettsäuregemisch zu 75 % verestert wurde.

Die Wasserphase bestand aus

70 Teilen Wasser

10 2 Teilen 45 %iges Dodecylbenzolsulfonat Na.-Salz

2,1 Gew.-% China Clay surry (70 %ig) mit einer mittleren
Partikelgröße von 1,5 µm

0,3 Teilen einer 31 %igen Wasser-in-Öl-Emulsion eines anionischen
Polyacrylamids (Natriumsalz eines Copolymers aus 30 % Acrylsäure

15 und 70 % Acrylamid) und

0,3 Teilen 30 %iger wässriger Formaldehydlösung.

Die Komponenten der Ölphase wurden zunächst auf eine Temperatur
von 125°C erhitzt und in die 90°C warme Wasserphase unter Rühren
20 und Dispergieren zugefügt. Die Emulsion wurde unter ständigem
Rühren rasch auf 25°C abgekühlt. Die entstandene Dispersion hatte
eine Viskosität von 780 mPas und eine mittlere Teilchengröße von
3,5 µm.

25 Vergleichsbeispiel 3

Die Ölphase bestand aus folgenden Komponenten:

18,3 Teile eines Fettalkoholgemisches von C₁₂- bis C₂₆-Alkoholen

30 2 Teile natives Öl Basis Glycerinesters von C₁₂- bis C₂₂-Fettsäu-
ren

0,5 Teile Bienenwachs

4 Teilen Paraffin Smp 60/62°C und

1,8 Teilen eines Polyglycerinesters aus einem Polyglyceringemisch

35 aus

30 % Diglycerin

42 % Triglycerin

17 % Teraglycerin und

11 % höher kondensierte Polyglycerinen

40 und einem C₁₂- bis C₂₆-Fettsäuregemisch zu 75 % verestert wurde.

Die Wasserphase bestand aus

70 Teilen Wasser

2 Teilen 45 %iges Dodecylbenzolsulfonat Na.-Salz

45 2,1 Gew.-% China Clay surry (70 %ig) mit einer mittleren

Partikelgröße von 1,5 µm

0,3 Teile einer 31 %igen Wasser-in-Öl-Emulsion eines anionischen

19

Polyacrylamids (Natriumsalz eines Copolymers aus 30 % Acrylsäure und 70 % Acrylamid) und 0,3 Teilen 30 %iger wässriger Formaldehydlösung.

5 Die Komponenten der Ölphase wurden zunächst auf eine Temperatur von 125°C erhitzt und in die 90°C warme Wasserphase unter Rühren und Dispergieren zugefügt. Die Emulsion wurde unter ständigem Rühren rasch auf 25°C abgekühlt. Die entstandene Dispersion hatte eine Viskosität von 820 mPas und eine mittlere Teilchengröße von 10 3,6 µm.

Vergleichsbeispiel 4

Die Ölphase bestand aus folgenden Komponenten:

15 20,7 Teilen eines Fettalkohlgemisches von C₁₂- bis C₂₆-Alkoholen 2 Teilen natives Öl Basis Glycerinesters von C₁₂- bis C₂₂-Fettsäuren 1,3 Teile Ethylen-bis-stearamid 20 0,5 Teile Bienenwachs 4 Teilen Paraffin Smp 60/62°C und

die Wasserphase bestand aus 70 Teilen Wasser

25 2 Teilen 45 %iges Dodecylbenzolsulfonat Na.-Salz 0,3 Teile eines 31 %igen Wasser-in-Öl-Emulsion eines anionischen Polyacrylamids (Natriumsalz eines Copolymers aus 30 % Acrylsäure und 70 % Acrylamid) und 0,3 Teilen 30 %iger wässriger Formaldehydlösung.

30 35 Die Komponenten der Ölphase wurden zunächst auf eine Temperatur von 125°C erhitzt und in die 90°C warme Wasserphase unter Rühren und Dispergieren zugefügt. Die Emulsion wurde unter ständigem Rühren rasch auf 25°C abgekühlt. Die entstandene Dispersion hatte eine Viskosität von 910 mPas und eine mittlere Teilchengröße von 3,6 µm.

Die nach den Beispielen und Vergleichsbeispielen hergestellten Öl-in-Wasser-Dispersionen wurden nach den oben beschriebenen Methoden auf ihre entschäumende bzw. entlüftende Wirkung bei 40 Einsatzmengen von 5 bzw. 3 ppm, bezogen auf trockenen Papierstoff, geprüft. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

20

Tabelle

| 5 | Beispiel | Vergleichs- beispiel | Luftgehalt in Vol.-% bei Einsatz von | | | |
|----|----------|-------------------------|--|----------------------------|--|----------------------------|
| | | | 5 ppm Entlüfter, bezogen auf Trockenmasse | | 3 ppm Entlüfter, bezogen auf Trockenmasse | |
| 10 | | | tiefster Wert | Durchschnitt über 5 min | tiefster Wert | Durchschnitt über 5 min |
| | 1 | - | 0,40 | 0,68 | 0,83 | 1,02 |
| | - | 1 | 0,85 | 1,1 | 1,01 | 1,22 |
| | 2 | - | 0,38 | 0,75 | 0,98 | 1,20 |
| | - | 2 | 0,82 | 1,03 | 1,03 | 1,18 |
| | 3 | - | 0,42 | 0,72 | 0,80 | 1,05 |
| | - | 3 | 0,88 | 1,12 | 0,98 | 1,21 |
| 15 | - | 4 | 1,01 | 1,23 | 1,10 | 1,22 |

Wie die Meßergebnisse belegen, ergibt die Kombination von Poly-glycerinester mit Ethylenbisstearamid gegenüber der Verwendung der Einzelkomponenten eine verbesserte Wirkung.

20

25

30

35

40

45

Entschäumer und/oder Entlüfter für wässrige, zur Schaumbildung neigende Medien

5 Zusammenfassung

Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen, deren Ölphase mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Alkohole mit mindestens 12 C-Atomen, alkoxylierte 10 Fettalkohole, Mono-, Di- und Triglyceride von Fettsäuren, Fett-säureester aus Carbonsäuren mit mindestens 12 C-Atomen und ein- bis dreiwertigen Alkoholen mit 3 bis 22 C-Atomen, Kohlenwasser-stoffen mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C, Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxidalkan-1-ole, 15 3-Thiadioxid-alkan-ole und Ester der Thiaalkanverbindungen in Kombination mit

- (i) mindestens einem Polyglycerinester, der durch mindestens 20%ige Veresterung von Polyglycerin mit einer 12 bis 36 C-20 Atome aufweisenden Carbonsäure erhältlich ist,
 - und
- (ii) mindestens einem Bisamid aus Ethyldiamin und Carbonsäuren mit 10 bis 36 C-Atomen

25 enthält und deren wässrige Phase mindestens einen Stabilisator, Wasser und gegebenenfalls ein Verdickungsmittel enthält, für wässrige, zur Schaumbildung neigende Medien und die Verwendung der Entschäumer und/oder Entlüfter zur Schaumbekämpfung von zur Schaumbildung neigenden wässrigen Medien, insbesondere zur 30 Schaumbekämpfung bei der Zellstoffkochung, der Zellstoffwäsche, der Mahlung von Papierstoff, der Papierherstellung und der Dispergierung von Pigmenten für die Papierherstellung.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.